

Tomasz CIESIELCZUK¹

WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE W BEZTLENOWYM ROZKŁADZIE MATERII ORGANICZNEJ KOMPOSTU

PAHs IN ANAEROBIC DIGESTION OF COMPOST ORGANIC MATTER

Abstract: Badano dynamikę stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (PAHs) w trakcie beztlenowego składowania kompostu dojrzałego. Fermentacja kompostu prowadzona w temperaturze pokojowej w początkowej fazie, w trakcie której jest wyczerpywany tlen zawarty w badanym materiale, prowadziła do spadku ogólnej zawartości PAHs, po czym w kolejnych tygodniach, w fazie beztlenowej, nastąpił stopniowy wzrost ich ilości. W szczególności ważna jest zawartość tych PAHs, które mają właściwości mutagenne i kancerogenne.

Słowa kluczowe: kompost, PAHs, rozkład beztlenowy

W Polsce dominującym sposobem unieszkodliwiania odpadów komunalnych jest ich składowanie. Coraz powszechniej jednak poszukuje się innych sposobów, umożliwiających przynajmniej częściowy odzysk materii i energii zawartej w nich, a także umożliwiających wydłużenie czasu eksploatacji składowisk. Jednym ze sposobów ograniczania ilości deponowanych odpadów jest ich kompostowanie [1]. W trakcie kompostowania dominują prowadzone na drodze mikrobiologicznej procesy humifikacji oraz mineralizacji materii organicznej zawartej w odpadach [2]. Mikroorganizmy biorące udział w tych procesach to głównie mezo- i termofilne gatunki bakterii promieniowców oraz grzybów [2]. Kompostowanie w zależności od warunków trwa kilka miesięcy. Gotowy produkt o dużej zawartości materii organicznej może być używany jako nawóz, materiał do uzupełniania klombów i rabat oraz do rekultywacji gruntów zdegradowanych oraz bezglebowych [3]. Ważnym elementem procesu przygotowywania kompostu jest proces jego dojrzewania w przyzmacz oraz późniejsze składowanie i stały dostęp tlenu. W przypadku znacznego rozdrobnienia oraz zbytowego uwilgotnienia dojrzewającej masy migracja tlenu jest utrudniona, co prowadzi lokalnie do powstania warunków anaerobowych i do zagniwania kompostu z wytworzeniem gazów fermentacyjnych. Beztlenowy rozkład materii organicznej kompostu może skutkować powstawaniem m.in. węglowodorów aromatycznych, a w tym związków toksycznych, takich jak PCB i PAHs [4, 5]. Jednymi z powszechniej notowanych w środowisku zanieczyszczeń organicznych są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAHs) [6, 7]. Mogą być one pochodzenia antropogennego (głównie procesy spalania) oraz naturalnego (wybuchy wulkanów) [5, 8]. Ich występowanie w znacznych ilościach może eliminować kompost jako potencjalny materiał nawozowy, co stanowiłoby znaczne trudności ze zbytem wyprodukowanego materiału. Jakkolwiek węglowodory te są rozkładane na drodze mikrobiologicznej bądź fotochemicznej, to jednak niektóre z nich, zwłaszcza pięcio- i sześciopierścieniowe, mają znaczną odporność na degradację [9]. Celem pracy było określenie dynamiki stężeń PAHs w trakcie beztlenowej inkubacji kompostu dojrzałego.

¹ Zakład Gospodarki Odpadami i Ściekami, Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 22, 45-052 Opole, tel. 77 401 60 27, email: tciesielczuk@uni.opole.pl

Materiał i metodyka

Materiał badawczy stanowił kompost dojrzały powstały w technologii MUT-Herhof. Technologia ta wykorzystuje do produkcji kompostu wysegregowaną frakcję odpadów organicznych, powstających w aglomeracji miejskiej, w tym odpady z cięć pielęgnacyjnych drzew, trawy z koszenia skwerów oraz powstające w trakcie pielęgnacji kłombów miejskich. Do badań użyto frakcji kompostu o ziarnach mniejszych niż 5 mm. W trakcie badań określono podstawowe właściwości kompostu: odczyn pH, przewodność elektrolityczną (EC) metodą potencjometryczną oraz zawartości substancji organicznych metodą wagową. Eksperyment prowadzono w szklanych szczelnych pojemnikach w temperaturze pokojowej bez dostępu światła. Kompost przed rozpoczęciem eksperymentu doprowadzono do wilgotności 40÷55%, a następnie umieszczono w pojemnikach, mocno ubijając. Czas inkubacji podzielono na okresy jednomiesięczne. Po zakończeniu każdego miesiąca oznaczano zawartość PAHs w próbkach w dwóch równoległych powtórzeniach. Ekstrakcję prowadzono heksanem HPLC w aparacie feXIKA® po uprzednim osuszeniu bezwodnym siarczanem sodu. Ekstrakty po zateżeniu były oczyszczane przy użyciu tlenku glinu (Aldrich) na kolumnach szklanych. Zateżone eluaty analizowano metodą GC-FID (Varian 3800) na 30-metrowej kolumnie ZB-5. W każdej próbce oznaczano 16 pojedynczych związków rekomendowanych do monitoringu przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US-EPA): naftalen (NAPH), acenaftylen (ACY), acenaften (ACE), fluoren (FLU), fenantren (PHE), antracen (ANT), fluoranten (FLA), piren (PYR), benzo[a]antracen (B[a]ANT), chryzen (CHR), benzo[b,k]fluoranten (B[b,k]FLA), benzo[a]piren (B[a]PYR), dibenzo[a,h]antracen (D[a,h]ANT), indeno[1,2,3-c,d]piren (Ind[1,2,3-c,d]P), benzo[g,h,i]perylen (B[g,h,i]PER). Temperatura dozownika chromatografu wynosiła 250°C, a detektora 300°C. Program temperaturowy pieca rozpoczynał się przy 100°C, utrzymywanych przez 2 min, a następnie przy naroście 5°C/min osiągnęto 300°C, którą to temperaturę utrzymywano przez 10 min. Przepływ gazu nośnego (He) ustawiono na 1 cm³/min. Granica wykrywalności wynosiła 0,1±0,5 ng dla pojedynczego związku. Do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej użyto certyfikowanych wzorców PAHs (2000 µg/cm³ każdego związku; LGC Promochem Corporation, Teddington, UK). Obliczono stosunki stężeń PAHs: ANT/(ANT+PHE), BaA/(BaA+CHR), FLA/(FLA+PYR) dla wyróżnienia związków pochodzenia petrogennego, ze spalania paliw płynnych oraz spalania paliw stałych [10].

Wyniki i ich omówienie

Badany kompost charakteryzował się dobrymi właściwościami nawozowymi (tab. 1). Na podstawie zmierzonych parametrów zgodnie z normą BN-89/9103-09 kompost można zaliczyć do II klasy jakości. Zanotowane ilości 16 badanych PAHs były stosunkowo duże (1590 µg/kg), jednak nie przekraczały wartości notowanych przez innych autorów w podobnych produktach wytwarzanych z biomasy. Kompost wytwarzany z odpadów drewnianych zawierał średnio 700 µg/kg [4], a kompostowane odpady zielone zawierały 650±655 µg/kg [11]. W materiale spotyka się jednak PAHs w ilościach większych, dochodzących do 1715 µg/kg s.m. [10], a w procesie kompostowania komunalnych odpadów zmieszanych suma 16 PAHs osiągnęła 15,7 mg/kg [12]. Należy jednak wspomnieć, iż zarówno norma branżowa (BN-89/9103-09), jak i obowiązująca ustawa

o nawozach i nawożeniu nie precyzują maksymalnej zawartości PAHs w kompoście z odpadów. Jedynie przepisy niektórych krajów europejskich precyzują dopuszczalne stężenie na poziomie od 3 mg/kg (Dania), 6 mg/kg (Austria) do 10 mg/kg (Luksemburg).

Charakterystyka kompostu MUT-Herhof (n = 3)

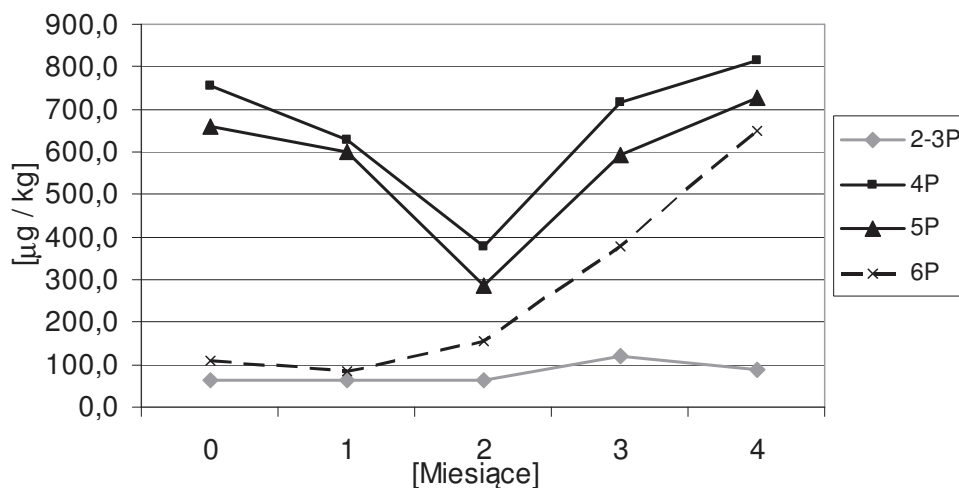
Tabela 1

Characteristic of MUT-Herhof compost (n = 3)

Table 1

Parametr	Kompost
Substancje organiczne [%]	34,8±4,3
Odczyn pH _{H2O}	7,76±0,02
EC [mS/cm]	1,32±0,13
Azot [% N _{Kjeld}]	0,87±0,24
Fosfor [% P ₂ O ₅]	1,2±0,13
Potas [% K ₂ O]	0,64±0,24
Szkło [%]	< 0,1
PAHs [µg/kg]	1590±149

Jakkolwiek kompostowanie może wspomagać procesy degradacji węglodorów zarówno alifatycznych, jak i wielopierścieniowych [13], to beztlenowe procesy zachodzące podczas fermentacji materii organicznej mogą prowadzić do powstawania produktów mogących toksycznie oddziaływać na organizmy żywe. Notowano zwiększanie stężeń takich związków, jak PCB oraz PAHs w materiałach, w których zachodził mikrobiologiczny rozkład materii organicznej [5, 14, 15]. Interesująca była dynamika wytwarzania PAHs podczas beztlenowej inkubacji kompostu (rys. 1).



Rys. 1. Zawartość PAHs o różnej liczbie pierścieni w trakcie trwania eksperymentu

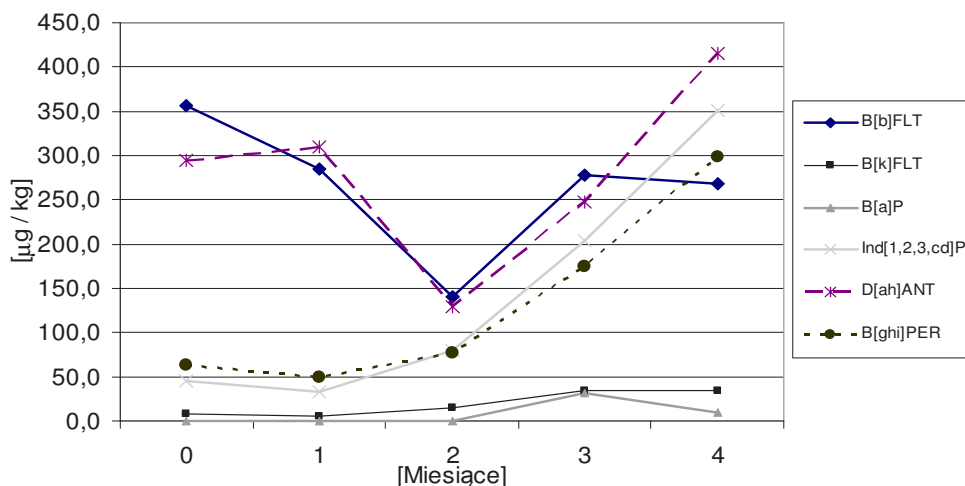
Fig. 1. PAHs content with different number of rings during experiment time

W pierwszym okresie zanotowano spadek ilości tych związków, a w szczególności mających 4 i 5 pierścieni w swoich molekułach, a następnie stopniowy wzrost koncentracji

aż do 2448 i 4478 $\mu\text{g}/\text{kg}$ odpowiednio dla PAHs 4- i 5-pierścieniowych. Podobną zależność w eksperymencie laboratoryjnym opisał Oleszczuk [14], a także Lazzari i współprac. [4] podczas procesu dojrzewania kompostu. Ilość PAHs 2- i 3-pierścieniowych cały czas rosła, choć do 4 miesiąca ich ilości były małe i nie przekraczały 120 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a tempo wzrostu stężenia niewielkie. W końcowej fazie eksperymentu (6 miesięcy) ich ilość wzrosła do 288 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Prawdopodobnie jest to wynik ich większej podatności na rozkład mikrobiologiczny [11]. PAHs o sześciu pierścieniach w początkowej fazie doświadczenia zwiększały swoją koncentrację stosunkowo powoli, natomiast od połowy czasu inkubacji wzrost ten stał się wyraźniejszy, osiągając w 6 miesiącu wartość 2151 $\mu\text{g}/\text{kg}$. W szczególności skupiono się na sześciu PAHs z końca listy związków rekomendowanych do oznaczania przez US-EPA.

Szczególnie interesująco przedstawia się zawartość B[a]P, który nie występował w próbkach ślepych oraz w początkowej fazie eksperymentu. Pojawia się on dopiero po 3 miesiącach inkubacji.

Jak już wspomniano, ilość Ind[1,2,3-c,d]P i B[g,h,i]PER rosła od początku doświadczenia z 44,7 i 63,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ do odpowiednio 1050 i 1100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (rys. 2). Ten wzrost zawartości (23,5 razy dla Ind[1,2,3-c,d]P i 17,4 razy dla B[g,h,i]PER) może być znaczącym źródłem trudno rozkładalnych PAHs dla gleby. Po półrocznej inkubacji w warunkach beztlenowych stężenia PAHs w badanych materiale wykazują podobne wartości jak gleby narażone na bezpośrednie oddziaływanie natężonego ruchu samochodowego [16]. Średni wzrost sumy PAHs w eksperymencie był 6,8 razy większy od zanotowanego w trakcie dwuletniej inkubacji gleby [5]. Jakkolwiek zanotowane ilości badanych węglowodorów przekraczają standardy jakości wyznaczonych dla gleb tylko w niewielkim stopniu, to jednak z uwagi na stwierdzoną ruchliwość tych związków w profilu glebowym [17] należy zapewnić możliwie najlepsze warunki przechowywania kompostu w celu ograniczenia ich produkcji na drodze fermentacji.



Rys. 2. Zawartość kancerogennych PAHs w trakcie trwania eksperymentu

Fig. 2. Concentration of carcinogenic PAHs during experiment time

Wnioski

Rozkład materii organicznej badanego kompostu prowadził początkowo do obniżenia, a następnie wzrostu stężenia PAHs 4- i 5-pierścieniowych oraz ciągłego wzrostu zawartości związków 2-, 3- oraz 6-pierścieniowych. Spadek koncentracji w pierwszym i drugim miesiącu prawdopodobnie był spowodowany tlenowym rozkładem PAHs.

Niewłaściwe przechowywanie dojrzałego kompostu prowadzi do wytwarzania związków należących do grupy PAHs o potwierdzonym działaniu mutagennym, w tym B[a]P.

Szczególnie silny wzrost ilości wszystkich grup PAHs w inkubowanym materiale zanotowano w końcowej fazie doświadczenia (6 miesiąc). Stężenie PAHs o sześciu pierścieniach wzrosło w czasie półrocznej inkubacji średnio o ponad 20 razy.

Zanotowane ilości PAHs przekraczają dopuszczalne wartości określone w przepisach austriackich i duńskich dotyczących kompostów z odpadów komunalnych, a zatem może stanowić zagrożenie dla innych komponentów środowiska.

Literatura

- [1] Otten L., Afzal M.T. i Mainville D.M.: *Biofiltration of odours laboratory studies using butyric acid*. Adv. Environ. Res., 2004, **8**, 397-409.
- [2] Weber J., Karczewska A., Drozd J., Liczna S., Jamroz E. i Kocowicz A.: *Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts*. Soil Biol. & Biochem., 2007, **39**, 1294-1302.
- [3] Gestel K., Mergaert J., Swings J., Coosemans J. i Ryckeboer J.: *Bioremediation of diesel-contaminated soil by composting with biowaste*. Environ. Pollut., 2003, **125**, 361-368.
- [4] Lazzari L., Sperti L., Salizzato M. i Pavoni B.: *Gas chromatographic determination of organic micropollutants in samples of sewage sludge and compost: behaviour of PCB and PAH during composting*. Chemosphere, 1999, **38**, 1925-1935.
- [5] Thiele S. i Brummer G.W.: *Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions*. Soil Biol. & Biochem., 2002, **34**, 733-735.
- [6] Ake C.L., Wiles M.C., Huebner H.J., McDonald T.J., Cosgriff D., Richardson M.B., Donnelly K.C. i Phillips T.D.: *Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater*. Chemosphere, 2003, **51**, 835-844.
- [7] Pranagal J. i Oleszczuk P.: *Zawartość i przemieszczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach różnie użytkowanych*. Ecol. Chem. Eng., 2007, **14**(S2), 233-244.
- [8] Wilcke W., Muller S., Kanchanakool N., Niamskul Ch. i Zech W.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok*. Geoderma, 1999, **91**, 297-309.
- [9] Xu R. i Obbard J.P.: *Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil-contaminated beach sediments treated with nutrient amendments*. J. Environ. Qual., 2004, **33**, 38-61.
- [10] Brandli R.C., Bucheli T.D., Kupper D., Furrer R., Stadelmann F.X. i Tarradellas J.: *Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials - a review for field study*. J. Environ. Qual., 2005, **34**, 735-760.
- [11] Lazzari L., Sperti L., Bertin P. i Pavoni B.: *Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes*. Chemosphere, 2000, **41**, 427-435.
- [12] Rosik-Dulewska C., Ciesielczuk T. i Ramus K.: *Changes in the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content in an urban waste composting process*. Management of Pollutant Emission from Landfills and Sludge - Pawłowska & Pawłowski (eds.). Taylor&Francis Group, London 2008, 85-89.
- [13] Trejo-Hernandez M.R., Ortiz A., Okoh A.I., Morales D. i Quintero R.: *Biodegradation of heavy crude oil Maya using spent compost and sugar cane bagasse wastes*. Chemosphere, 2007, **68**, 848-855.
- [14] Oleszczuk P., Baran S., Baranowska E. i Pranagal J.: *Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie długotrwale zalanej wodą*. Ecol. Chem. Eng., 2007, **14**(S1), 109-116.
- [15] Włodarczyk-Makuła M., Wiśniowska E. i Janosz-Rajczyk M.: *Zawartość kancerogennych WWA w wodach nadosadowych*. Chem. Inż. Ekol., 2003, **10**(5), 467-476.

- [16] Szczepocka A., Prędecka A. i Pawlak A.: *Wpływ infrastruktury drogowej na zanieczyszczenie gleb WWA i substancjami ropopochodnymi na przykładzie giełdy samochodowej w Słomczynie*. Monografia: Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych. Wyd. IOŚ, Warszawa 2007, **31**, 149-153.
- [17] Czop M. i Wandrasz J.W.: *Procesy ruchu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach*. Monografia: Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych Wyd. IOŚ, Warszawa 2007, **31**, 144-148.

PAHs IN ANAEROBIC DIGESTION OF COMPOST ORGANIC MATTER

Abstract: Improper conditions during composting process of organic waste could lead to local oxygen deficits and after that to fermentation process. During anaerobic digestion of organic matter the hydrocarbons could appear as products of microbial digestion of stored material. In this work a changes in PAHs content was measured during anaerobic digestion of mature compost. Fermentation process carried out in room temperature lead to decrease of PAHs concentrations in first period when an oxygen is still present in investigated material. In the next months of digestion, PAHs content grow. Especially important is concentration PAHs which have mutagenic or carcinogenic properties.

Keywords: compost, PAH, anaerobic digestion